

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08J 5/18, C08K 3/34, B32B 27/34 // C08L 77:00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/23506 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. April 2000 (27.04.00)												
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/07325 (22) Internationales Anmeldedatum: 4. Oktober 1999 (04.10.99) (30) Prioritätsdaten: <table border="0"> <tr> <td>198 47 844.5</td> <td>16. Oktober 1998 (16.10.98)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>198 47 845.3</td> <td>16. Oktober 1998 (16.10.98)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>199 35 324.7</td> <td>28. Juli 1999 (28.07.99)</td> <td>DE</td> </tr> <tr> <td>199 37 117.2</td> <td>6. August 1999 (06.08.99)</td> <td>DE</td> </tr> </table> (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESSELLSCHAFT [DE/DE]; D-29655 Walsrode (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): EGGERS, Holger [DE/DE]; Osterkamp 28, D-29664 Walsrode (DE). GASSE, Andreas [DE/DE]; Ricarda-Huch-Strasse 17, D-29664 Walsrode (DE). KASCHEL, Gregor [DE/DE]; Uferstrasse 37, D-29699 Bomlitz (DE). BRANDT, Rainer [DE/DE]; Am Berge 8, D-29664 Walsrode (DE). EILERS, Bernd [DE/DE]; Berthold-Schwarz-Strasse 1, D-29699 Bomlitz (DE). (74) Anwalt: PETTRICH, Klaus-Günter; Bayer Aktiengesellschaft, D-51368 Leverkusen (DE).		198 47 844.5	16. Oktober 1998 (16.10.98)	DE	198 47 845.3	16. Oktober 1998 (16.10.98)	DE	199 35 324.7	28. Juli 1999 (28.07.99)	DE	199 37 117.2	6. August 1999 (06.08.99)	DE	(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
198 47 844.5	16. Oktober 1998 (16.10.98)	DE												
198 47 845.3	16. Oktober 1998 (16.10.98)	DE												
199 35 324.7	28. Juli 1999 (28.07.99)	DE												
199 37 117.2	6. August 1999 (06.08.99)	DE												
(54) Title: TRANSPARENT HIGH STRENGTH POLYAMIDE FILM (54) Bezeichnung: TRANSPARENTE POLYAMIDFOLIE MIT HOHER FESTIGKEIT (57) Abstract The invention relates to a single or multi-layered film having at least one polyamide layer (I) with nanoscale nucleating particles dispersed therein. Said film is characterized in that the smallest components of the particles forming a rigid unit in the dispersion have an extension no greater than 100 nm in at least one randomly selectable direction for each component based on a weighted average of all components. Crystalline structures departing from the surface of the particles are formed after the layer (I) is cooled from its fully molten state at a cooling rate ranging from 10° to 20° C per minute. The percentage by weight of the particles in relation to the total weight of the polyamide forming the layer (I) ranges from 10 ppm to 3000 ppm. The polyamide forming the layer (I) contains at least 90 % polyamide 6 in relation to the total polyamide mass in said layer. (57) Zusammenfassung Ein- oder mehrschichtige Folie mit wenigstens einer Schicht (I) aus einem Polyamid mit darin dispergierten nanoskaligen nukleierenden Partikeln, dadurch gekennzeichnet, daß die Kleinsten in der Dispersion eine starre Einheit bildenden Bestandteile der Partikeln im zahlengewichteten Mittel aller Bestandteile in wenigstens einer, für jedes Bestandteil beliebig wählbaren, Richtung eine Ausdehnung von nicht mehr als 100 nm aufweisen, bei einer Abkühlung der Schicht (I) aus dem vollständig aufgeschmolzenen Zustand mit einer Abkühlrate zwischen 10° und 20 °C pro Minute kristalline Strukturen entstehen, die von der Oberfläche der Partikeln ausgehen, der Gewichtsanteil der Partikel, bezogen auf das Gesamtgewicht des die Schicht (I) bildenden Polyamids zwischen 10 ppm und 3000 ppm liegt, das die Schicht (I) bildende Polyamid zu wenigstens 90 % Polyamid 6, bezogen auf die gesamte Masse des Polyamids in dieser Schicht, enthält.														

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshjan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Transparente Polyamidfolie mit hoher Festigkeit

Die vorliegende Erfindung betrifft eine flexible ein- oder mehrschichtige Folie mit wenigstens einer Schicht aus Polyamid, die zwischen 10 und 2000 ppm eines nano-

5 dispersten Nukleierungsmittels enthält.

Die erfindungsgemäße Folie zeichnet sich durch gute optische Eigenschaften, eine hohe mechanische Festigkeit, sowie eine gute Thermoformbarkeit aus. Sie ist besonders rationell und sicher auf üblichen Produktionsanlagen, insbesondere Flach-

10 folienanlagen, zu fertigen

Die Folie kann als Monofolie nur aus einer PA-Schicht bestehen oder als Mehrschichtfolie wenigstens eine erfindungsgemäß nukleierte und zusammengesetzte PA-Schicht enthalten.

15

Polyamidhaltige Folien kommen in großem Umfang u.a. bei der Verpackung von Lebensmitteln zum Einsatz.

Vorteile des Werkstoffes Polyamid sind eine hohe mechanische Festigkeit, eine gute

20 Barriere gegen Sauerstoff, Kohlendioxid und andere unpolare Gase sowie eine hohe Temperaturbeständigkeit und Kratzfestigkeit. Daneben lassen sich polyamidhaltige ungereckte Folien thermisch verformen, d.h. in eine für die Aufnahme eines Füllguts geeignete Form tiefziehen. Folien aus Polyamid sind flexibel und können sich somit den Konturen des Füllguts anpassen. Dies ist beispielsweise bei Vakuum-

25 verpackungen wichtig.

Wichtige Eigenschaften solcher Folien sind eine ansprechende Optik, d.h. ein hoher Glanz sowie eine geringe Trübung. Daneben ist eine hohe mechanische Widerstandskraft, insbesondere in Form eines hohen Widerstands gegenüber einer Zer-

störung durch Knicken und Falten, im folgenden als Knickbruchfestigkeit bezeichnet, erforderlich.

5 Polyamid ist ein teilkristallines thermoplastisches Polymer. Das sich in einer Folie einstellende Gefüge des Polyamid ist dabei in hohem Maße von den Verarbeitungsbedingungen sowie der Zusammensetzung des Polyamid abhängig. Je langsamer die Abkühlgeschwindigkeit des Polyamids ist, desto größere kristalline Strukturen können sich durch eine Kristallisation herausbilden. Durch eine Nukleierung läßt sich die Geschwindigkeit der Keimbildung beim Kristallisationsvorgang erhöhen und ein
10 feinerkristallines Gefüge erzielen.

Die Herstellung von Polyamidfolien kann nach dem Flach- oder dem Blasfolienverfahren erfolgen. Das Flachfolienverfahren ist in vielen Fällen bevorzugt, weil es einen gegenüber dem Blasfolienverfahren deutlich höheren Ausstoß pro
15 Maschine ermöglicht. Entsprechende Folien können daher in der Regel kostengünstiger gefertigt werden.

Insbesondere dünne Polyamidfolien erfordern für eine ausreichende Bahnstabilität jedoch hohe Gießwalzentemperaturen. Auf diese Weise stellt sich eine hohe
20 Kristallinität ein, die die erforderliche Festigkeit bewirkt. Nachteilig ist jedoch die mit der kristallinen Struktur einhergehende Trübung sowie der relativ niedrige Glanz der Folie.

Aus diesem Grunde werden nach dem Stand der Technik nukleierte Polyamide für
25 oben beschriebene Anwendungen eingesetzt. Solche Systeme ermöglichen gegenüber nicht nukleiertem Polyamid durch die schnellere und feinerdisperse Kristallisation eine Verbesserung der optischen Eigenschaften, der Knickbruchfestigkeit sowie der Bahnstabilität von daraus gefertigten Folien.

Eine Anwendungstechnische Information der Bayer AG als namhafter Hersteller von Polyamid faßt den diesbezüglichen Stand der Technik auf diesem Gebiet wie folgt zusammen [ATI KU 25304-9709 d,e / 4332845, 1997, S.3]:

5 „PA6-Folienprodukte: [...] Um den gestiegenen Anforderungen des Marktes Rechnung zu tragen, war die Entwicklung maßgeschneiderter PA-Rohstoffe für die Folienproduktion erforderlich. So sind in den letzten Jahren u.a. folgende Produkte entwickelt worden: [...] Mittelviskose PA 6 Typen der relativen Lösungsviskosität im Bereich von 3,5 bis 3,8, ausgerüstet mit Verarbeitungs- und Nukleierungsmitteln
10 (Kristallisationskeimbildner). Die besonderen Merkmale dieser Produkte im Vergleich zu den nicht nukleierten, hochviskosen Typen sind: [...]

Mono-Flachfolien in geringen Dicken (ab 15 µm) sind bahnstabiler mit höheren Abzugsgeschwindigkeiten herstellbar,
15 höherer Kristallinitätsgrad mit besonders feinkörniger und dichter Sphärolithstruktur bessere Dimensionsstabilität, weniger Nachschumpf durch Kristallisationsvorgänge weniger Trübung bei höheren Chili-Roll-Temperaturen [...] höhere Knickbruchfestigkeit [...]“

20 Auch mit den nach Stand der Technik nukleierten Polyamiden ist die Ausstoßleistung bei dünnen Flachfolien weiterhin durch eine zu geringe Festigkeit begrenzt. Ebenso weisen entsprechende Folien nach wie vor eine hohe Trübung sowie eine leicht matt erscheinende Oberfläche auf.

25 Der Einsatz von konventionellen nukleierenden Systemen, insbesondere in Form dispergierter feinteiliger anorganischer fester Partikeln ist Stand der Technik. WO 8802763 nennt hier insbesondere Talkum, Mica, Kaolin und in zweiter Linie solche Substanzen wie Asbest, Aluminium, Silikate, Silberbromid, Graphit, Molybdendisulfid, Lithiumfluorid, Natriumphenylphosphinat, Magnesiumoxid,
30 Quecksilberbromid, Quecksilberchlorid, Cadmiumacetat, Bleiacetat, Silberchlorid, Kieselguhr und dergleichen. Genannte Systeme werden in Konzentrationen zwischen

einem Tausendstel Prozent und einem Prozent, bezogen auf das Gesamtgewicht des nukleierten Polymers hinzugegeben.

5 Die Zugabe fester Partikel im Größenbereich von unterhalb eines Mikrometers in polymere Matrizen und speziell Polyamide ist ebenfalls seit längerem bekannt. Solche Systeme werden in Konzentrationen zwischen etwa 0,3 und 10 Gewichts-% beschrieben. Als Vorteile ergeben sich höhere Steifigkeiten aufgrund der verstärkenden Wirkung der Füllstoffe sowie bei plättchenförmiger Struktur der verwendeten Füllstoffe auch eine höhere Sauerstoffbarriere aufgrund verlängerter
10 Diffusionswege durch die polymere Matrix.

Eine nukleierende Wirkung nanoskaliger Füllstoffe ist nicht beschrieben.

15 EP 358415 offenbart eine Folie aus einem Polyamidharz mit darin gleichmäßig dispergiertem Schichtsilikat, wobei die einzelnen Schichten des Schichtsilikats Dicken um 1 nm und Seitenlängen bis hinauf zu 1 µm aufweisen können. Die Schichten liegen in der Polyamidmatrix durch geeigneten Aufschluß separiert vor und weisen Abstände voneinander um 10 nm auf. Mit diesem Material in Konzentrationen zwischen 1,2 und 6,5 Gewichts-% Schichtsilikat hergestellte Folien
20 zeichnen sich gegenüber solchen aus reinem Polyamid 6 durch eine deutlich erhöhte Sauerstoffbarriere und Steifigkeit aus. Die Gleiteigenschaften werden verbessert. Die Transparenz von einschichtigen amorph abgeschreckten Flachfolien sowie Blasfolien mit Wasserkühlung mit dem Aufbau Polyamid//Haftvermittler//PE-LD bleibt gegenüber reinem Polyamid 6 unverändert. Anhand aufgeführter Beispiele von PA6-Folien
25 mit abgestuftem Gehalt an Schichtsilikat wird die signifikante Abnahme der Knickbruchfestigkeit und Zunahme der Steifigkeit im Bereich bis 3,0 Gewichts-% Silikat deutlich. Daher sind solche Aufbauten allgemein für die hier vorliegenden Anforderungen nicht geeignet.

30 WO 9304118, sowie WO 9311190 und WO 9304117 desselben Anmelders, offenbaren Polymer-Nano-Komposits mit ebenfalls plättchenförmigen Partikeln im

Dickenbereich von wenigen Nanometern, die nicht durch Einpolymerisation sondern durch mechanische Einarbeitung gewonnen werden. Insbesondere werden Komposite aus PA6 und Montmorillonit bzw. PA6 und Silikaten beschrieben mit zwischen 0,27 und 9 Gewichts-% Füllstoffanteil. Messungen an Stäben aus entsprechendem Material ergeben bei einem Anteil von 0,27% Silikat jedoch noch keine Erhöhung der Biegefestigkeit. Diese Materialien lassen sich ebenfalls zu Folien verarbeiten. Vorteilhaft ist in diesem Fall eine parallele Ausrichtung der plättchenförmigen Partikeln zur Folienoberfläche. Es werden Anwendungen als Monofolie sowie die Möglichkeit, Mehrschichtfolien herzustellen, beschrieben. Dabei können die aus diesem Material gefertigten Folien optional gereckt werden, um eine noch bessere Orientierung der Nanopartikeln zu erreichen. Hauptvorteil solcher Folien gegenüber solchen ohne nanoskalige Partikeln ist eine höhere Steifigkeit, die jedoch stets mit einer deutlich herabgesetzten Dehnfähigkeit einhergeht. Im Hinblick auf die geforderte hohe Knickbruchfestigkeit scheiden somit solche Systeme allgemein ebenfalls für die hier gestellten Anforderungen aus.

EP 818508 offenbart eine Mischung aus 60-98% PA MXD6 mit 2-40% eines aliphatischen Polyamids, das wiederum inorganische Partikeln im Größenbereich von Nanometern enthält. Es werden Mischungen insbesondere mit PA 6 als aliphatischem Polyamid beschrieben. Daneben werden Mehrschichtfolien als daraus herstellbare Formteile beschrieben. Sämtliche genannten Aufbauten weisen als Vorteil eine hohe Sauerstoffbarriere auf, die auch durch eine Sterilisation nicht beeinträchtigt wird. Gegenüber einer Flachfolie aus reinem PA6 weist eine erfindungsgemäße Folie mit dem Aufbau PA 6/(80% PA MXD6 + 20% PA 6 mit Nanoteilchen)/PA 6 keine nennenswerte Verbesserung der Transparenz auf. Hauptnachteil solcher Strukturen mit einem hohen Anteil von PA MXD6 ist wiederum die geringe Knickbruch- und Durchstoßfestigkeit dieses Materials. Solche Aufbauten sind somit für die hier vorliegenden Anforderungen nicht geeignet.

EP 810259 beschreibt ebenfalls eine Polyamidformmasse mit nanodispersen Füllstoffen. Durch Zugabe genügend feinteiliger Oxide, Oxihydrate oder Carbonate kann

die dort gewünschte Barrierewirkung des Polyamid verbessert werden. Die Teilchen haben bevorzugt einen Durchmesser von weniger als 100 nm und werden in Konzentrationen von 0,1 bis 10 Gewichts-%, bevorzugt zwischen 1 bis 3 Gewichts-% eingesetzt. Das Patent beschreibt auch mehrschichtige Folien mit wenigstens einer Schicht aus dieser Formmasse zur Verbesserung der Sauerstoffsperre. Die optischen Eigenschaften einer Folie aus einem mit 1 Gewichts-% Silikat gefüllten Polyamid 6 verschlechtern sich jedoch gegenüber dem nicht additivierten System signifikant. Ebenso verschlechtert sich die Reißdehnung, und der Zugmodul verringert sich. Entsprechende Folien sind daher allgemein ebenfalls für den vorliegenden Anwendungsfall ungeeignet.

Es stellte sich die Aufgabe, eine flexible Polyamidfolie bereitzustellen, die auf Flachfolienanlagen üblicher Bauart höhere Ausstoßleistungen, als herkömmliche Typen ermöglicht. Daneben soll die Folie einen guten Glanz und eine gute Transparenz sowie eine ausreichend hohe Knickbruchfestigkeit aufweisen.

Erfindungsgemäß gelang dies durch Bereitstellung einer ein- oder mehrschichtigen Folie mit wenigstens einer Schicht (I) aus einem Polyamid mit darin dispergierten nanoskaligen nukleierenden Partikeln, dadurch gekennzeichnet,

daß die kleinsten in der Dispersion eine starre Einheit bildenden Bestandteile der Partikeln im zahlengewichteten Mittel aller Bestandteile in wenigstens einer, für jedes Bestandteil beliebig wählbaren, Richtung eine Ausdehnung von nicht mehr als 100 nm aufweisen,

daß bei einer Abkühlung der Schicht (I) aus dem vollständig aufgeschmolzenen Zustand mit einer Abkühlrate zwischen 10° und 20°C pro Minute kristalline Strukturen entstehen, die von der Oberfläche der Partikeln ausgehen,

daß der Gewichtsanteil der Partikeln, bezogen auf das Gesamtgewicht des die Schicht (I) bildenden Polyamids zwischen 10 ppm und 2000 ppm liegt,

daß das die Schicht (I) bildende Polyamid zu wenigstens 90 % Polyamid 6, bezogen auf die gesamte Masse des Polyamids in dieser Schicht, enthält.

- 5 Die erfindungsgemäße Folie kann neben einer oder mehrerer Schichten (I) auch weitere polyamidhaltige Schichten mit weniger als 10 ppm nanoskaligem Nukleierungsmittel oder ganz ohne nanoskaliges Nukleierungsmittel enthalten. Dies bringt im Sinne der Erfindung jedoch keine Vorteile.
- 10 Das die Schicht (I) sowie weitere aus Polyamid bestehende Schichten bildende Polyamid kann neben Polyamid 6 Polyamid der Typen Polyamid 10, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 6I, Polyamid 612, Polyamid 6/66, Polyamid 6I/6T, Polyamid MXD6, Polyamid 6/6I, Polyamid 6/6T, Polyamid 6/IPDI oder andere aliphatische oder aromatische Homo- und Copolyamide oder Mischungen
- 15 daraus enthalten. Bevorzugt enthält Schicht (I) reines Polyamid 6. Zu hohe Anteile an anderen Polyamiden verschlechtern insbesondere die Bahnstabilität der Folie.

- Die aus Polyamid bestehenden Schichten der erfindungsgemäßen Folie können auch übliche weitere Additive, die die Funktionalität der Folie verbessern, wie Gleitmittel,
- 20 insbesondere Ethylenbisstearylamid enthalten. Die Außenschicht kann zusätzlich Antiblockmittel enthalten. Diese sind bekannte feste anorganische Partikel, die aus der äußeren Oberfläche der Oberfläche hervortreten und auf diese Weise das Gleitverhalten der Folie verbessern. Hierfür geeignet sind Siliziumoxid, Calciumcarbonat, Magnesiumsilikat, Aluminiumsilikat, Calciumphosphat, Talkum und dergleichen.
- 25 Bevorzugt kommt daraus Siliciumdioxid zum Einsatz. Wirksame Mengen liegen im Bereich von 0,1 bis 2 Gewichts-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gewichts-%. Die mittlere Teilchengröße liegt zwischen 1 und 15 μm , wobei hier Teilchen mit kugelförmiger Gestalt besonders geeignet sind.

Der Gewichtsanteil der nanoskaligen nukleierenden Partikeln, bezogen auf das Gesamtgewicht der die Schicht (I) bildenden Zusammensetzung beträgt vorzugsweise zwischen 50 und 1000 ppm, bevorzugt zwischen 100 und 500 ppm.

- 5 Bevorzugt sind Partikeln, deren kleinste in der Dispersion eine starre Einheit bildenden Bestandteile in zwei senkrecht zueinander stehenden, beliebig wählbaren, Richtungen jeweils eine Ausdehnung von wenigstens dem Zehnfachen der Größe der Bestandteile in der Richtung mit der geringsten Ausdehnung des Bestandteils aufweisen. Die Dicke dieser plättchenförmigen Teilchen ist bevorzugt kleiner als 10 nm.
- 10 Die in Schicht (I) eingesetzten Partikeln sind bevorzugt Schichtsilikate. Diese können ausgewählt sein aus der Gruppe umfassend Phyllosilikate wie Magnesiumsilikat oder Aluminiumsilikat, sowie Montmorillonit, Saponit, Beidellit, Nontronit, Hectorit, Stevensit, Vermiculit, Halloysit oder deren synthetische Analoga.

- 15 Die erfindungsgemäße Folie kann ein- oder mehrschichtig aufgebaut sein. Eine mehrschichtige Ausführung enthält wenigstens eine Schicht (I). Eine Ausführung mit mehr als einer Schicht (I) kann unterschiedlich zusammengesetzte Schichten (I) enthalten.

- 20 Es ist bei einer mehrschichtigen Ausführung der erfindungsgemäßen Folie vorteilhaft, eine Schicht (I) wegen des guten Glanzes als Außenschicht vorzusehen.

- Insbesondere möglich sind Folien, die nur aus einer Polyamidschicht bestehen oder
25 nur polyamidhaltige Schichten enthalten. Solche Polyamidfolien weisen bevorzugt Dicken zwischen 5 und 100 µm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 50 µm und insbesondere bevorzugt zwischen 13 und 30 µm auf. Diese können gegebenenfalls in weiteren Verarbeitungsschritten mit anderen Schichten versehen werden.

- 30 Eine mehrschichtige Ausführung der erfindungsgemäßen Folie kann zur Erleichterung der Heißsiegelbarkeit eine ein- oder mehrschichtige Siegelschicht (V), auf einer

Außenseite der Mehrschichtfolie aufweisen. Die Siegelschicht (V) bildet somit die dem Füllgut zugewandte Innenseite der erfindungsgemäßen Mehrschichtfolie. Die Siegelschicht (V) enthält in bevorzugter Form die üblicherweise als Siegelmedium verwendeten Polymere oder Mischungen aus Polymeren aus der Gruppe umfassend

5 Copolymerisate aus Ethylen und Vinylacetat (E/VA), besonders bevorzugt mit einem Vinylacetat-Gehalt, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, von höchstens 20% , Copolymerisate aus Ethylen und ungesättigten Estern wie Butylacrylat oder Ethylacrylat (E/BA bzw. E/EA), Copolymerisate aus Ethylen und ungesättigten Carbonsäuren (E/AA, E/MAA), besonders bevorzugt mit einem Gehalt des

10 Carbonsäurecomonomers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, von höchstens 15%, in noch weiter bevorzugter Form höchstens 8%, Salze der Copolymerisate aus Ethylen und ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere E/MAA, (Ionomere), besonders bevorzugt mit einem Gehalt des Carbonsäurecomonomers, bezogen auf das Gesamtgewicht des Ionomers, von höchstens 15%, in noch weiter

15 bevorzugter Form höchstens 10%, Polyethylen niedriger Dichte (PE-LD), besonders bevorzugt in einer Dichte von wenigstens 0,91 g/cm³ und höchstens 0,935 g/cm³ , Polyethylen hoher Dichte (PE-HD), Copolymerisate (PE-LLD) aus Ethylen und α -Olefinen mit wenigstens 3 C-Atomen, beispielsweise Buten, Hexen, Octen, 4-Methyl-1-Penten. Die Copolymerisate (PE-LLD) aus Ethylen und α -Olefinen

20 können mit konventionellen Katalysatoren oder mit Metallocen-Katalysatoren hergestellt sein. Besonders bevorzugt sind daraus Copolymerisate (PE-LLD) aus Ethylen und α -Olefinen mit einer Dichte von wenigstens 0,90 g/cm³ und höchstens 0,94 g/cm³.

25 Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie kann zusätzlich zu der oder den polyamidhaltigen Schichten und gegebenenfalls der Siegelschicht (V) auch eine oder mehrere EVOH-haltige Schichten (III) zur Verbesserung der Sauerstoffsperreigenschaften enthalten, wobei die Schichten (III) bevorzugt wenigstens 50 Gewichts-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der jeweiligen EVOH-haltigen Schicht, eines EVOH mit

30 wenigstens 85 und höchstens 40 Mol-% Vinylacetat, das zu wenigstens 90% verseift

ist, enthalten. In einer besonders bevorzugten Form ist eine EVOH-haltige Schicht (III) zwischen zwei polyamidhaltigen Schichten plaziert.

5 Die erfindungsgemäße Folie kann zusätzlich zu den polyamidhaltigen Schichten, gegebenenfalls der Siegelschicht und gegebenenfalls wenigstens einer EVOH-haltigen Schicht haftvermittelnde Schichten (IV) enthalten. Eine solche haftvermittelnde Schicht ist bevorzugt ein Kaschierklebstoff auf Basis von Polyurethanen oder Polyesterurethanen oder ein extrudierbarer Haftvermittler.

10 Zusätzlich zu den polyamidhaltigen Schichten, gegebenenfalls der Siegelschicht und gegebenenfalls wenigstens einer EVOH-haltigen Schicht sowie haftvermittelnde Schichten kann die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie weitere polymere Schichten enthalten.

15 Die erfindungsgemäße Folie läßt sich auf üblichen Anlagen zur Produktion von Mono- oder Mehrschichtfolien herstellen.

Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie kann auch nach der Extrusion einem Reckvorgang unterzogen werden. Die Orientierung kann nur in Längsrichtung, nur in Querrichtung, zuerst in Längs- und anschließend in Querrichtung, simultan in Längs- und Querrichtung oder in Kombinationen aus diesen Schritten erfolgen. Dabei kann die Reckung für die gesamte Mehrschichtfolie oder für Teilverbunde daraus durchgeführt werden.

25 Die erfindungsgemäße Mehrschichtfolie kann auf der Außenseite oder zwischen zwei inneren Schichten mit einer Schicht aus einem Metalloxid, darstellbar als MO_x , versehen werden. Diese Schicht weist vorzugsweise eine Dicke von 5 bis 200 nm auf. In genannter Summenformel liegt x zwischen 1 und 2,5; M ist vorzugsweise Silikon, Eisen oder Aluminium.

30

Die erfindungsgemäße Folie kann auch auf der Außenseite, der Innenseite oder zwischen einzelnen Schichten bedruckt sein.

5 Mit der erfindungsgemäßen Folie gelingt es überraschenderweise, eine Folie bereitzustellen, die gegenüber Folien nach dem Stand der Technik als Flachfolie eine erheblich verbesserte Bahnstabilität und deutlich höhere Abzugsgeschwindigkeiten ermöglicht. Damit wird eine höhere Ausnutzung bestehender Ressourcen ermöglicht.

10 Im Gegensatz zu herkömmlichen nukleierten Polyamiden weist die erfindungsgemäße Folie zusätzlich noch eine bessere Transparenz auf. Die Folie ist flexibel und geschmeidig und zeichnet sich durch eine hohe Knickbruchfestigkeit aus.

15 Für den Erfinder unerwartet war die Tatsache, daß die genannten Eigenschaften bereits bei Zugabe geringster Mengen nanoskaliger nukleierender Füllstoffe eintreten.

Im Gegensatz zum publizierten Stand der Technik, wonach Nukleierungsmittel oberhalb einer systemspezifisch gegebenen Konzentration zu keiner weiteren Wirksamkeitserhöhung führen, bewirken zu hohe Zugabemengen der hier verwendeten 20 nukleierenden nanoskaligen Füllstoffe jedoch eine erhebliche Versprödung der Folie. Daneben kommt es bei einer Fertigung als Flachfolie auf der Gießwalze zu Wellenbildungen, die zu unbrauchbaren Folien führen. Es war nicht zu erwarten, daß sich ausschließlich in einem niedrigen Konzentrationsbereich der verwendeten nanoskaligen Nukleierungsmittel die Nachteile einer zu hohen Dosierung bei Erhalt der 25 Vorteile vermeiden ließen.

Beispiele

Es wurden sechs einschichtige Flachfolien aus Polyamid 6 mit einer Dicke von 15 µm auf einer Flachfolienanlage üblicher Bauart gefertigt. Die Gießwalze hatte
5 jeweils eine Temperatur von 125°C und eine Umfangsgeschwindigkeit von 140 m/min. Die Verweilzeit der Folie auf der Gießwalze betrug 0,4 Sekunden.

Die sechs Muster unterscheiden sich im Gehalt an nanoskaligem Nukleierungsmittel. Als Vergleichsmuster wurde ein konventionell mit Talkum nukleiertes Polyamid 6
10 herangezogen.

Im einzelnen wurden folgende Folien gefertigt:

Vergleichsbeispiel 1 (V1):

15 Folie aus Polyamid 6 mit 600 ppm Ethylen-Bisstearylamid und mit ca. 150 ppm Talkum als Nukleierungsmittel. Das verwendete Polyamid hat eine relative Lösungsviskosität von 3,8 in m-Kresol.

Beispiel 2 (B2):

Folie aus einer Mischung aus zwei Polyamiden, wobei 99 Gewichts-% der Mischung durch das Polyamid aus Vergleichsbeispiel 1 und 1 Gewichts-% der Mischung durch ein Polyamid 6 mit einer relativen Lösungsviskosität von 3,6 in m-Kresol enthaltend
25 2 Gewichts-% nanoskalig in Plättchenform dispergiertes Schichtsilikat (Montmorillonit) gebildet werden. Das Schichtsilikat des Polyamids 6 weist Dicken von etwa einem Nanometer und Plättchendurchmesser von 100 bis 1000 nm auf. In kontrastierten transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen sind bei den hier
30 gefertigten Beispielen und Vergleichsbeispielen 2 bis 6 von der Oberfläche der Silikatplättchen ausgehende in die Polyamidmatrix hineingewachsene Kristallite erkennbar.

Es ergibt sich ein Gehalt an nanoskaligem Nukleierungsmittel von 200 ppm.

Beispiel 3 (B3):

5

Folie wie in Beispiel 2, jedoch aus einem Polyamid 6 mit einem Mischungsverhältnis von 95 zu 5 Gewichts-% statt 99 zu 1 Gewichts-% der jeweilig verwendeten Polyamid 6-Typen in gleicher Reihenfolge der Aufzählung. Es ergibt sich ein Gehalt an nanoskaligem Nukleierungsmittel von 1000 ppm.

10

Beispiel 4 (B4):

15

Folie wie in Beispiel 2, jedoch aus einem Polyamid 6 mit einem Mischungsverhältnis von 92,5 zu 7,5 Gewichts-% statt 99 zu 1 Gewichts-% der jeweilig verwendeten Polyamid 6-Typen in gleicher Reihenfolge der Aufzählung. Es ergibt sich ein Gehalt an nanoskaligem Nukleierungsmittel von 1500 ppm.

Vergleichsbeispiel 5 (V5):

20

Folie wie in Beispiel 2, jedoch aus einem Polyamid 6 mit einem Mischungsverhältnis von 70 zu 30 Gewichts-% statt 99 zu 1 Gewichts-% der jeweilig verwendeten Polyamid 6-Typen in gleicher Reihenfolge der Aufzählung. Es ergibt sich ein Gehalt an nanoskaligem Nukleierungsmittel von 6000 ppm.

25

Vergleichsbeispiel 6 (V6):

30

Folie aus Polyamid 6 mit einer relativen Lösungsviskosität von 3,6 in m-Kresol enthaltend 2 Gewichts-% nanoskalig in Plättchenform dispergiertes Schichtsilikat (Montmorillonit). Es handelt sich um das in Beispiel 2 mit einem Anteil von 1 Gewichts-% in einer Polyamidmischung verwendete Polyamid 6. Es hat einen Gehalt an nanoskaligem Nukleierungsmittel von 20000 ppm.

An den gefertigten Mustern wurden die folgenden physikalischen, produktions- und anwendungstechnischen Eigenschaften wie folgt bestimmt:

- 5 Die Knickbruchfestigkeit bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchte von 50%, indem ein Probenzuschnitt einlagig zu einem Zylinder der Länge 198 mm und einem Umfang von 280 mm aufgerollt und beidseitig in entsprechend geformten Halterungen eingespannt wird. Die freie Länge des von der Folie geformten Zylinders zwischen den Halterungen beträgt 192 mm. Unter gleichzeitiger Drehung
10 um 440° um die den Zylinder beschreibende Symmetrieachse werden die Halterungen mit einer gegebenen Zahl von Zyklen und einer Frequenz von 35 Zyklen pro Minute auf einen Abstand von 40 mm einander angenähert. Die zu prüfenden Folien werden zuvor 7 Tage in einem Klima von 23°C und 50% relativer Luftfeuchte gehalten. Die Zahl der auf diese Weise in der Folie nach der vorgegebenen Zahl von
15 Hüben entstandenen Knickbrüche läßt sich durch einseitiges Benetzen der Folie mit Ammoniaklösung bei gleichzeitigem Kontakt der anderen Folienseite zu einem Bogen Lichtpauspapier bestimmen. Die Zahl der nach 15 min erkennbaren, durch Ammoniak hervorgerufenen, blau-schwarzen Flecken auf dem Lichtpauspapier wird der Zahl der Knickbrüche im untersuchten Folienabschnitt zugeordnet. Der Wert
20 wird dabei als Durchschnitt der Einzelwerte aus zwei Prüfmustern gewonnen.

Die Trübung nach ASTM D 1003.

- 25 Der Glanz auf der Außenseite der Folie unter einem Winkel von 20° nach DIN 67530.

- 30 Die Produzierbarkeit als Flachfolie unter den genannten Bedingungen. Es wurde insbesondere die Ablösung von der Gießwalze im Bereich der Randfixierung sowie die Stabilität und Planlage der Folie bewertet. Zusätzlich wurde die überraschende Beobachtung gemacht, daß hochgefüllte Folien auf der Gießwalze eine unerwünschte

Wellenstruktur bilden. Deren Auftreten führte zu einer negativen Beurteilung. Die Ergebnisse wurden in die Kategorien ++ sehr gut, + gut, - schlecht eingeteilt.

Die Ergebnisse sind in unterstehenden Tabellen zusammengefaßt:

5

Merkmal (Einheit)	Beispiel (B)oder Vergleichsbeispiel (V)					
	PA6-Monofolien, Dicke = 15 µm					
	V1	B2	B3	B4	V5	V6
Gehalt an nanoskaligem Nukleierungsmittel (ppm)	0	200	1 000	1 500	6 000	20 000
Glanz (Glanzeinheiten)	93	123	127	134	141	152
Trübung (%)	5,1	2,3	2,1	1,6	1,7	1,9
Lochzahl nach 500 Hüben	3,0	2,5	4,0	6,5	18,5	>20
Produzierbarkeit	.*	+	++	++	.**	.**

Eigenschaften der Beispiele und Vergleichsbeispiele

Erläuterungen zur Produzierbarkeit:

- 10 .* Die Folie klebt im Randbereich an der Gießwalze und überdehnt bei Ablösung.
- .** Die Folie bildet auf der Gießwalze eine längsgerichtete Wellenstruktur aus.

Patentansprüche

1. Ein- oder mehrschichtige Folie mit wenigstens einer Schicht (I) aus einem Polyamid mit darin dispergierten nanoskaligen nukleierenden Partikeln, dadurch gekennzeichnet, daß die kleinsten in der Dispersion eine starre Einheit bildenden Bestandteile der Partikeln im zahlengewichteten Mittel aller Bestandteile in wenigstens einer, für jedes Bestandteil beliebig wählbaren, Richtung eine Ausdehnung von nicht mehr als 100 nm aufweisen, bei einer Abkühlung der Schicht (I) aus dem vollständig aufgeschmolzenen Zustand mit einer Abkühlrate zwischen 10° und 20°C pro Minute kristalline Strukturen entstehen, die von der Oberfläche der Partikeln ausgehen, der Gewichtsanteil der Partikeln, bezogen auf das Gesamtgewicht des die Schicht (I) bildenden Polyamids zwischen 10 ppm und 3000 ppm liegt, das die Schicht (I) bildende Polyamid zu wenigstens 90 % Polyamid 6, bezogen auf die gesamte Masse des Polyamids in dieser Schicht, enthält.
2. Folie nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Schicht (I) neben Polyamid 6 ein Polyamid ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyamid 6, Polyamid 10, Polyamid 12, Polyamid 66, Polyamid 610, Polyamid 6I, Polyamid 612, Polyamid 6/66, Polyamid 6I/6T, Polyamid MXD6, Polyamid 6/6I, Polyamid 6/6T, Polyamid 6/IPDI, Copolymeren der diese Polymere bildenden Monomere oder Mischungen dieser Polymere oder Copolymere enthält.
3. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schicht (I) dispergierten Partikel Teilchen aufweisen, die in zwei senkrecht zueinander stehenden, für jedes Teilchen beliebig wählbaren Richtungen jeweils eine Ausdehnung von wenigstens dem Zehnfachen der Ausdehnung der Teilchen in der Richtung mit der geringsten Ausdehnung aufweisen.

4. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schicht (I) eingesetzten Partikeln Schichtsilikate sind.
5. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben einer oder mehrerer Schichten (I) auch weitere polyamidhaltige Schichten (II) mit keinem oder weniger als 10 ppm nanoskaligem Nukleierungsmittel enthalten.
10. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere EVOH-haltige Schichten (III) enthält.
15. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine wenigstens einschichtige Siegelschicht (V) auf einer Außenseite der Mehrschichtfolie aufweist.
8. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere haftvermittelnde Schichten (IV) enthält.
20. Mehrschichtige Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich zu den Schichten (I) und gegebenenfalls (II), (III), (IV) und/oder (V) eine oder mehrere weitere polymere Schichten enthält.
25. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 5 dadurch gekennzeichnet, daß sie nur polyamidhaltige Schichten aufweist.
11. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 6 dadurch gekennzeichnet, daß sie nur polyamidhaltige und EVOH-haltige Schichten aufweist.
30. Folie nach einem der Ansprüche 10 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Dicke zwischen 13 und 30 μm aufweist.

13. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Flachfolie hergestellt ist.
- 5 14. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß Schicht (I) eine Außenschicht der Folie bildet.
- 10 15. Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens Schicht (I) nach der Extrusion einem Reckvorgang nur in Längsrichtung, nur in Querrichtung, zuerst in Längs- und anschließend in Querrichtung, simultan in Längs- und Querrichtung oder Kombinationen daraus unterzogen wird.
16. Verwendung einer mehrschichtigen Folie nach einem der Ansprüche 1 bis 15 zur Verpackung von Lebensmitteln auf Form-Füll-Siegel-Maschinen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 99/07325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08J5/18 C08K3/34 B32B27/34 //C08L77:00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08J C08K B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 196 31 348 A (BASF AG) 5 February 1998 (1998-02-05) claims-1,2,4,5,12,14,15	1
A	EP 0 818 508 A (WOLFF WALSRÖDE AG) 14 January 1998 (1998-01-14) cited in the application claims 1,4,5,7,8,11,12 page 2, line 54 -page 3, line 29 page 3, line 54 - line 56	1
A	DE 197 05 998 A (BASF AG) 20 August 1998 (1998-08-20) claims 1,3,5,6	1
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 February 2000

Date of mailing of the international search report

24/02/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Niaounakis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 99/07325

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 810 259 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH. ;BAYER AG (DE)) 3 December 1997 (1997-12-03) claims 1,4,6-8,10,13	1
A	EP 0 358 415 A (UBE INDUSTRIES ;TOYOTA MOTOR CO LTD (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 14 March 1990 (1990-03-14) cited in the application claims 1,3,4	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/07325

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19631348	A	05-02-1998	AU 4296697 A	25-02-1998
			WO 9805716 A	12-02-1998
			EP 0915934 A	19-05-1999
			PL 331422 A	19-07-1999
			SK 6599 A	11-06-1999
EP 0818508	A	14-01-1998	CA 2209671 A	11-01-1998
			US 5994445 A	30-11-1999
DE 19705998	A	20-08-1998	WO 9836022 A	20-08-1998
EP 0810259	A	03-12-1997	DE 19621308 A	04-12-1997
EP 0358415	A	14-03-1990	JP 2069562 A	08-03-1990
			JP 7039540 B	01-05-1995
			JP 2102261 A	13-04-1990
			JP 8019230 B	28-02-1996
			JP 2105856 A	18-04-1990
			JP 2603314 B	23-04-1997
			JP 2173160 A	04-07-1990
			JP 2565557 B	18-12-1996
			DK 439889 A	07-03-1990
			FI 894148 A	07-03-1990
			US 5248720 A	28-09-1993

Info **spezielles Abkürzungszeichen**

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

Bezeichneter Mindeststoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 196 31 348 A (BASF AG) 5. Februar 1998 (1998-02-05) Ansprüche 1,2,4,5,12,14,15	1
A	EP 0 818 508 A (WOLFF WALSRODE AG) 14. Januar 1998 (1998-01-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,4,5,7,8,11,12 Seite 2, Zeile 54 -Seite 3, Zeile 29 Seite 3, Zeile 54 - Zeile 56	1
A	DE 197 05 998 A (BASF AG) 20. August 1998 (1998-08-20) Ansprüche 1,3,5,6	1

Y Siehe Anhang Patentfamilie

- | | | |
|--|--|---|
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeliegt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> | | <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |
|--|--|---|

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Abgabedatum des internationalen Forschungsberichts

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchebehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3018

Bevollmächtigter Bediensteter

Niaounakis, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Abkürzungszeichen

PCT/EP 99/07325

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 810 259 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;BAYER AG (DE)) 3. Dezember 1997 (1997-12-03) Ansprüche 1,4,6-8,10,13	1
A	EP 0 358 415 A (UBE INDUSTRIES ;TOYOTA MOTOR CO LTD (JP); TOYODA CHUO KENKYUSHO KK) 14. März 1990 (1990-03-14) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1,3,4	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/07325

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19631348 A	05-02-1998	AU 4296697 A	25-02-1998
		WO 9805716 A	12-02-1998
		EP 0915934 A	19-05-1999
		PL 331422 A	19-07-1999
		SK 6599 A	11-06-1999
EP 0818508 A	14-01-1998	CA 2209671 A	11-01-1998
		US 5994445 A	30-11-1999
DE 19705998 A	20-08-1998	WO 9836022 A	20-08-1998
EP 0810259 A	03-12-1997	DE 19621308 A	04-12-1997
EP 0358415 A	14-03-1990	JP 2069562 A	08-03-1990
		JP 7039540 B	01-05-1995
		JP 2102261 A	13-04-1990
		JP 8019230 B	28-02-1996
		JP 2105856 A	18-04-1990
		JP 2603314 B	23-04-1997
		JP 2173160 A	04-07-1990
		JP 2565557 B	18-12-1996
		DK 439889 A	07-03-1990
		FI 894148 A	07-03-1990
		US 5248720 A	28-09-1993